

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑮ 公開特許公報(A)

平2-169620

⑯ Int. Cl.⁹

C 08 G 59/42
59/20
H 01 L 23/02
23/29
23/31
33/00

識別記号

NHY
NJW

庁内整理番号

8416-4 J
8416-4 J
6412-5 F

⑰ 公開 平成2年(1990)6月29日

F

N

7733-5 F
6412-5 F

H 01 L 23/30

R

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全7頁)

⑱ 発明の名称 硬化用エポキシ樹脂組成物、ならびに、この組成物からなる透明樹脂板、半導体装置用透明窓材および液晶パネル用透明基板

⑲ 特 願 昭63-324579

⑳ 出 願 昭63(1988)12月22日

㉑ 発 明 者 富 永 薫 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社

㉒ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉓ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

硬化用エポキシ樹脂組成物、ならびに、この組成物からなる透明樹脂板、半導体装置用透明窓材および液晶パネル用透明基板

2. 特許請求の範囲

(1) エポキシ樹脂と脂環式酸無水物とからなり、エポキシ樹脂として0-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂と脂環式エポキシ樹脂とが95/5～5/95の重量割合で配合されていることを特徴とする硬化用エポキシ樹脂組成物。

(2) 前記エポキシ樹脂がジグリシジルヘキサヒドロフタレートであることを特徴とする請求項第1項に記載の硬化用エポキシ樹脂組成物。

(3) エポキシ樹脂と脂環式酸無水物とを含み、エポキシ樹脂として0-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂と脂環式エポキシ樹脂とが95/5～5/95の重量割合で配合され、かつ第3級アミン

化合物が配合されていることを特徴とする硬化用エポキシ樹脂組成物。

(4) 前記第3級アミン化合物として、N-ベンジルジメチルアミンをエポキシ樹脂100重量部に対して0.01～5重量部含むことを特徴とする請求項第3項に記載の硬化用エポキシ樹脂組成物。

(5) 前記脂環式エポキシ樹脂がジグリシジルヘキサヒドロフタレートであることを特徴とする請求項第3項または第4項に記載の硬化用エポキシ樹脂組成物。

(6) 請求項第1項または第3項に記載の硬化用エポキシ樹脂組成物を硬化させてなることを特徴とする透明樹脂板。

(7) 請求項第1項または第3項に記載の硬化用エポキシ樹脂組成物を硬化させてなることを特徴とする半導体装置用透明窓材。

(8) 請求項第1項または第3項に記載の硬化用エポキシ樹脂組成物を硬化させてなることを特徴とする液晶パネル用透明基板。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、透明性、透光性、耐熱性および耐候性に優れた硬化用エポキシ樹脂組成物、ならびに、この組成物を硬化されてなる透明樹脂板、半導体装置用透明窓材および液晶パネル用透明基板に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

イメージセンサー、E P - R O M (Erasable and Programmable Read Only Memory) などの半導体装置および液晶パネルは、透光性の透明窓材および透明基板を有する。透明窓材および透明基板は、透明性、透光性、耐熱性、耐候性などの性質に優れていることが要求される。上記のような透明窓材および透明基板としては、従来、ガラス板、サファイア板などの透明な無機材料が用いられている。しかしながら、ガラス板などは割れやすい上に、コストが高いという問題点があった。また、ガラス板は、半導体装置のパッケージ本体がプラスチック製である場合、ガラスとプラスチックとの線膨張率の差が大きすぎるため、半導

体素子の封止という観点からプラスチック製パッケージ本体との適合性が充分でないという問題点があった。

ところで、L E D (発光ダイオード) などの発光素子を封止するのに、従来、比較的耐候性に優れた樹脂式エポキシ樹脂と酸無水物 (硬化剤) とからなるエポキシ樹脂組成物を用いることが知られている。しかしながら、上記エポキシ樹脂組成物は、耐熱性および熱安定性が充分でないという問題点があった。

発明の目的

本発明は、上記のような問題点を解決しようとするものであって、プラスチック製パッケージ本体との適合性、耐割れ性、透明性、透光性、耐熱性、熱安定性、耐湿性および耐候性に優れるとともに、低コストである硬化用エポキシ樹脂組成物を提供することを目的としている。

また本発明は、耐割れ性、透明性、透光性、耐熱性、熱安定性、耐湿性および耐候性に優れた低コストのエポキシ樹脂製透明樹脂板およびエポキ

シ樹脂製液晶パネル用透明基板を提供することを目的としている。

また本発明は、プラスチック製パッケージ本体との適合性、耐割れ性、透明性、透光性、耐熱性、熱安定性、耐湿性および耐候性に優れた低コストのエポキシ樹脂製半導体装置用透明窓材を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係る第1の硬化用エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と樹脂式酸無水物とからなり、エポキシ樹脂として0-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂と樹脂式エポキシ樹脂とが95/5~5/95の重量割合で配合されていることを特徴としている。

また、本発明に係る第2の硬化用エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と樹脂式酸無水物とを含み、エポキシ樹脂として0-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂と樹脂式エポキシ樹脂とが95/5~5/95の重量割合で配合され、かつ第3級アミン化合物が配合されていることを特徴として

いる。

さらに、本発明に係る透明樹脂板、半導体装置用透明窓材および液晶パネル用透明基板は、上記硬化用エポキシ樹脂組成物を硬化させてなることを特徴としている。

発明の具体的説明

以下、本発明に係る硬化用エポキシ樹脂組成物、透明樹脂板、半導体装置用透明窓材および液晶パネル用透明基板について具体的に説明する。

まず、本発明に係る第1および第2の硬化用エポキシ樹脂組成物について説明する。

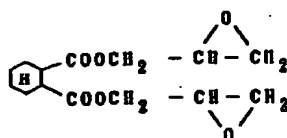
0-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

本発明で用いられる0-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂は、0-クレゾールとホルムアルデヒドとを酸性触媒下に縮合させて得られるクレゾールノボラックに、エピクロヒドリンを反応させて得られる固形の多官能性エポキシ樹脂である。本発明では、軟化点が65~110℃である0-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましく用いられる。

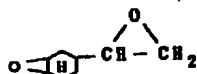
本発明に係る硬化用エポキシ樹脂組成物は、1分子中に多数のグリシジル基を有する0-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を含んでなるため、耐熱性、耐薬品性および耐水性に優れた硬化物が得られる。

脂環式エポキシ樹脂

本発明で用いられる脂環式エポキシ樹脂としては、具体的には、以下のような樹脂が挙げられる。
ジグリシジルヘキサヒドロフタレート



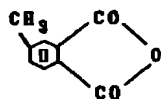
ビニルシクロヘキサセンジエポキシサイド



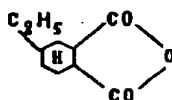
8,4-エポキシシクロヘキサシルメチル (8,4-エポキシシクロヘキササン) カルボキシレート



3-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物



3-エチルヘキサヒドロフタル酸無水物



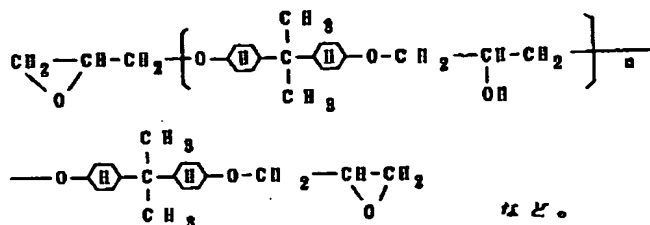
など。

中でも、本発明では、3-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物が好ましく用いられる。

本発明に係る硬化用エポキシ樹脂組成物は、硬化剤として上記のような脂環式酸無水物を含んでなるため、耐薬品性、耐熱性、電気特性に優れた硬化物が得られる。

本発明に係る第1の硬化用エポキシ樹脂組成物は、0-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂と脂環式エポキシ樹脂とが95/5～5/95、好ましくは90/10～20/80の重量割合で配合されており、しかも、脂環式酸無水物が、上記の両エポキシ樹脂のエポキシ基を架橋してエポキシ

水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂



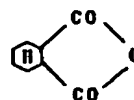
中でも、本発明では、ジグリシジルヘキサヒドロフタレートが好ましく用いられる。

本発明に係る硬化用エポキシ樹脂組成物は、上記のような脂環式エポキシ樹脂を含んでなるため、耐熱性、電気特性に優れた硬化物が得られる。

脂環式酸無水物

本発明においては、脂環式酸無水物は、硬化剤として用いられ、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

ヘキサヒドロフタル酸無水物 (HHPA)



樹脂を硬化させるために必要な化学量当量の0.5～1.5倍量、特に好ましくは0.7～1.3倍量の範囲内の量で配合されている。

また、本発明に係る第2の硬化用エポキシ樹脂組成物は、上述の0-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂および脂環式酸無水物に加えて、第3級アミン化合物を含んでなる。

第3級アミン化合物

本発明においては、第3級アミン化合物は、硬化促進剤として用いられ、具体的には、N-ベンジルジメチルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、トリベンジルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7のオクチル酸塩、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7などが用いられる。特に、本発明では、熱に対して最も安定にくいN-ベンジルジメチルアミンが好ましく用いられる。

表 1

耐熱性	ガラス転移点 (T _g)	130℃以上
熱安定性	外観の変化 (150℃, 2時間)	ほとんど 貧乏なし
透光性	光線透過率 (厚み 1.5mm以下)	87%以上 (400~800nm)
耐湿性	吸水率 (煮沸1時間)	0.6重量% 以下
線膨張 係数	T M A 測定	4×10^{-5} $\sim 7 \times 10^{-5}$

本発明に係る第2の硬化用エポキシ樹脂組成物は、0-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂と脂環式エポキシ樹脂とが95/5~5/95、好ましくは90/10~20/80の重量割合で配合されており、しかも、脂環式酸無水物が、上記の両エポキシ樹脂のエポキシ基を架橋してエポキシ樹脂を硬化させるために必要な化学量論量の好ましくは0.8~1.2倍量の範囲内の量で配合されているとともに、第3級アミン化合物が上記の両エポキシ樹脂の合計重量100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.05~2重量部の範囲内の量で配合されている。

本発明に係る硬化用エポキシ樹脂組成物の硬化物性は、表1に示すように、耐熱性、熱安定性、透光性および耐湿性に優れている。

次に、本発明に係る透明樹脂板、半導体装置用透明窓材および液晶パネル用透明基板について説明する。

本発明に係る透明樹脂板、半導体装置用透明窓材および液晶パネル用透明基板は、前記本発明に係る第1または第2の硬化用エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる網目構造を有する共重合体の成

形品である。

上記硬化の条件は、目的物および目的物の板厚などにより異なるが、通常、硬化温度が100~160℃であり、硬化時間が1~12時間である。

上記のようにして得られた硬化体を所望の形状に、たとえば切断することにより本発明の透明樹脂板、半導体装置用透明窓材および液晶パネル用透明基板を得ることができる。

発明の効果

本発明に係る硬化用エポキシ樹脂組成物は、0-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂および脂環式酸無水物、または、これらの化合物に加えて第3級アミン化合物を特定の割合で含んでなるため、プラスチック製パッケージ本体との適合性、耐熱性、透明性、透光性、耐熱性、熱安定性、耐湿性および耐候性に優れるという効果があり、また、ガラスと比較して、プラスチックに対する接着性が良好で、しかも低コストであるという効果がある。

本発明に係る透明樹脂板および液晶パネル用透

明基板は、上記硬化用エポキシ樹脂組成物を硬化させて製造されるので、耐熱性、透明性、透光性、耐熱性、熱安定性、耐湿性および耐候性に優れるという効果があり、また、ガラスと比較して、プラスチックに対する接着性が良好であるとともに、軽量で割れ難く、しかも低コストであるという効果がある。

本発明に係る半導体装置用透明窓材は、上記硬化用エポキシ樹脂組成物を硬化させて製造されるので、本発明に係る透明樹脂板および液晶パネル用透明基板の場合と同様の効果があり、また、プラスチック製パッケージ本体との適合性に優れるという効果がある。

すなわち、本発明に係る硬化用エポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる透明樹脂板、半導体装置用透明窓材および液晶パネル用透明基板は、特定のノボラック型エポキシ樹脂と特定の脂環式エポキシ樹脂とを特定割合で用いているため、透明性に優れるとともに、貧乏することがなく、したがって優れた透明性が維持される。

さらに、このような本発明の透明樹脂板、半導体装置用透明窓材および液晶パネル用透明基板は、電子部品のプラスチックパッケージの線膨張係数とほとんど同じ線膨張係数を有しているため、たとえば温度変化などに伴って気密性が低下することがないという効果がある。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

実施例1～3

表2に示す配合物を100℃で加熱混合して真空脱泡した後金型に注型し、表2に示す硬化条件で上記配合物を加熱硬化させて厚み0.8mmの透明シートを得た。

得られたシートについて耐熱性、熱安定性、透光性、耐湿性および線膨張係数を、それぞれ下記の方法に従って測定、評価を行なった。

【測定方法】

- (1) 耐熱性：耐熱性はガラス転移点〔T_g〕で評価することとし、ガラス転移点〔T_g〕は、いわゆるTMA法により

り測定した。

- (2) 熱安定性：サイズ0.8mm×25mm×25mmの試験片を、150℃のエア・オープン中に2時間放置した後、試験片の変色程度を肉眼で評価した。

- (3) 透光性：分光光度計を用い、400～800nmの範囲で試験片の光線透過率を測定した。

- (4) 耐湿性：JIS-K-6911に基づいて吸水率を測定した。

- (5) 線膨張係数：線膨張係数は、いわゆるTMA法により測定した。

結果を表2に示す。

比較例1～2

表2に示す配合物を室温で混合して真空脱泡した後金型に注型し、表2に示す硬化条件で上記配合物を加熱硬化させて厚み0.8mmの透明シートを得た。

得られたシートについて耐熱性、熱安定性、透

光性、耐湿性および線膨張係数を、実施例1と同様にして、測定、評価を行なった。

結果を表2に示す。

比較例3

表2に示す配合物を100℃で加熱混合して真空脱泡した後金型に注型し、表2に示す硬化条件で上記配合物を加熱硬化させて厚み0.8mmの透明シートを得た。

得られたシートについて耐熱性、熱安定性、透光性、耐湿性および線膨張係数を、実施例1と同様にして、測定、評価を行なった。

結果を表2に示す。

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3
配合組成 [重量部]	0-クレゾールノボラックエポキシ (エポキシ当量220) 70	0-クレゾールノボラックエポキシ (エポキシ当量220) 80	0-クレゾールノボラックエポキシ (エポキシ当量220) 80
	3,4-エポキシシクロヘキシルメチル (3,4-エポキシシクロヘキサン) カ ルボキシレート (エポキシ当量141) 30	ジグリシジルヘキサヒドロフタレート (エポキシ当量150) 20	ジグリシジルヘキサヒドロフタレート (エポキシ当量150) 50
	3-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物 90	3-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物 80	3-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物 80
	1-シアノエチル-2-エチル-4-メチル イミダゾール 0.2	N-ベンジルジメチルアミン 0.1	N-ベンジルジメチルアミン 0.2
硬化条件	130℃×1hr.+150℃×3hrs.+180℃×2hrs.	150℃×4hrs.+180℃×2hrs.	150℃×4hrs.+180℃×2hrs.
ガラス転移点T _g [℃]	167	173	151
熱安定性 150℃、2時間	ほとんど変質なし	ほとんど変質なし	ほとんど変質なし
光線透過率 [%] 400-800nm	90	91	91
煮沸吸水率 [%] 1時間	0.48	0.44	0.46
疎水性係数	6.1×10^{-5}	5.9×10^{-5}	6.3×10^{-5}

表 2 (続き)

	比較例1	比較例2	比較例3
配合組成 [重量部]	ビスフェノールA型エポキシ (エポキシ当量190) 100	ビスフェノールA型エポキシ (エポキシ当量190) 100	0-クレゾールノボラックエポキシ (エポキシ当量220) 70
			ビスフェノールA型エポキシ (エポキシ当量190) 33
	3-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物 35	N-アミノエチルピペラジン 20	イソホロンジアミン 20
	N-ベンジルジメチルアミン 0.2		
硬化条件	130℃×1hr.+150℃×4hrs.	室温×1日+150℃×3hrs.	100℃×1hr.+150℃×4hrs.
ガラス転移点T _g [℃]	127	115	161
熱安定性 150℃、2時間	変 質	異 色 に 変 化	変 質
光線透過率 [%] 400-800nm	80	75	79
煮沸吸水率 [%] 1時間	0.65	0.96	0.75
疎水性係数	6.8×10^{-5}	7.1×10^{-5}	6.7×10^{-5}

実施例4

実施例2で得られた透明板(0.8mm厚)を、下記のエポキシ系成形材料でリードフレームをインサート成形した箱状パッケージ(イメージセンサー用)に接着(接着剤Aで150℃×2時間硬化)し、60℃、湿度90% RHで1000時間放置したところ、透明板の着色、割れ、内部の曇り、箱状パッケージからの剥離等は認められず、良好な結果が得られた。

<エポキシ系成形材組成>

0-クレゾールノボラックエポキシ (エポキシ当量220)	80 重量部
フェノールノボラック樹脂 (軟化点90℃)	18.5重量部
2-ウンデシルイミダゾール	2 重量部
溶融シリカ (昭和社製ヒューズレックスRD-8)	70 重量部
ステアリン酸	0.5重量部
カーボンブラック	0.8重量部

<接着剤組成A>

ビスフェノールA型エポキシ

(エポキシ当量190)	100 重量部
3-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物	80 重量部
N-ベンジルジメチルアミン	0.2重量部

実施例5

実施例1の配合物で厚さ1.5mmの透明板を、実施例1と同様にして作製し、その上にマグネトロンスパッタ法でITO膜(透明性電極用)を形成させたところ、厚み500ÅのITO膜と透明板との接着性も良好で、かつ光線透過率が85~91%(400~700nm)で、上記透明板が液晶表示パネル用透明基板として充分使用可能であることを確認した。

<スパッタ条件>

圧	力: 10 m torr
出	力: 50 W
ターゲット:	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$
雰囲気ガス:	アルゴン

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.